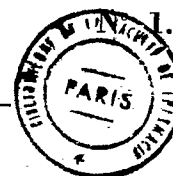


# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 11.499

Classification internationale :



1.436.154

H 01 m

**Perfectionnements à des piles à combustibles.**

COMPAGNIE FRANÇAISE THOMSON-HOUSTON résidant en France (Seine).

**Demandé le 1<sup>er</sup> avril 1965, à 13<sup>h</sup> 21<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 14 mars 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 17 de 1966.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 1<sup>er</sup> avril 1964, sous le n° 357.348, au nom de M. Elton James CAIRNS.)

La présente invention concerne des perfectionnements apportés à des piles à combustibles et elle a trait plus particulièrement à des piles à combustibles perfectionnées dans lesquelles l'électrolyte se compose d'une solution aqueuse contenant des cations choisis dans le groupe comprenant le césium et le rubidium ainsi que des cations choisis dans le groupe comprenant les hydroxydes, les carbonates et les bicarbonates. La plupart des piles à combustibles connues à l'heure actuelle, bien que fonctionnant de façon très satisfaisante avec de l'hydrogène et de l'oxygène, présentent certains inconvénients intrinsèques avec des combustibles carbonés. Les deux produits de la réaction de pile sont le bioxyde de carbone et l'eau, ces deux produits devant être évacués de la pile si elle doit fonctionner pendant des périodes de temps prolongées et la composition de l'électrolyte restant invariante dans des conditions de marche en régime permanent. Si on utilise de l'air comme oxydant, l'électrolyte ne doit pas entrer en réaction avec le bioxyde de carbone contenu dans l'oxydant. Lorsque de l'hydrogène et de l'oxygène sont utilisés comme combustibles, il se pose encore un problème en ce qui concerne l'évacuation de l'eau qui est le produit de la réaction de pile.

De nombreuses piles à combustibles connues à l'heure actuelle utilisent un électrolyte constitué par un sel fondu et placé dans une matrice solide ou une membrane résineuse d'échange ionique pour éliminer les problèmes précités mais on augmente alors la résistance interne de la pile du fait de la présence de la matrice ou de l'absence d'une phase aqueuse.

L'invention a pour objet une pile à combustible perfectionnée dans laquelle un électrolyte peut être utilisé dans des solutions aqueuses concentrées et dans des conditions de marche en régime permanent, la température de fonctionnement pouvant aisément être maintenue constante et la pile assurant une

élimination automatique de l'eau dans le cas où elle est alimentée en combustibles non carbonés comme par exemple de l'hydrogène, de l'ammoniaque, de l'hydrazine, etc. et assurant une élimination automatique de l'eau et du bioxyde de carbone lorsqu'elle est alimentée avec des combustibles carbonés, par exemple des hydrocarbures gazeux et liquides, de l'oxyde de carbone, des alcools, des éthers, des aldéhydes, des cétones, etc.

L'invention concerne également une pile à combustible qui peut être alimentée avec de l'air ou avec un autre mélange contenant du bioxyde de carbone et jouant le rôle d'oxydant.

Suivant un aspect de l'invention, une pile à combustible comprend un dispositif permettant l'alimentation en combustible d'une des électrodes, un dispositif pour faire arriver un gaz oxydant sur l'autre électrode et un électrolyte se composant d'une solution aqueuse qui contient des cations choisis dans le groupe comprenant le rubidium et le césium ainsi que des anions choisis dans le groupe comprenant les hydroxydes, les carbonates et les bicarbonates.

Les caractéristiques de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non-limitatif, en se reportant aux figures annexées qui représentent :

La figure 1, une vue explosée d'une pile à combustible suivant l'invention;

La figure 2, une coupe à plus grande échelle de la pile à combustible de la figure 1;

La figure 3, une coupe à plus grande échelle d'une forme de réalisation avantageuse d'une des électrodes de la pile représentée sur les figures 1 et 2.

Une solution aqueuse des hydroxydes, de carbonate ou de bicarbonate de rubidium et de césium ou de mélange de ces substances constitue un électrolyte utilisable dans des piles à combustibles, notamment des piles fonctionnant avec des combustibles carbonés, puisque la conductance électro-

que de ces solutions aqueuses, aussi bien en condition diluée que concentrée, est négligeable alors que la conductance électrolytique est très élevée. Des piles à combustibles contenant ces électrolytes aqueux peuvent fonctionner dans un large domaine de conditions de température et de pression et peuvent être alimentées en hydrogène et en air à la température ambiante et à la pression atmosphérique en présentant un bon rendement, une puissance élevée et une faible polarisation. Si on le désire, les piles peuvent opérer au-dessus ou en-dessous de conditions atmosphériques ambiantes de température et de pression, en restant à l'intérieur des limites d'ébullition et de congélation de l'électrolyte aqueux utilisé. Lorsqu'on emploie des électrodes minces pour retenir l'électrolyte aqueux, les pressions du combustible et de l'oxydant, si celui-ci se présente sous la forme d'un gaz, en contact avec les électrodes doivent de préférence être égales mais, en aucun cas, la différence de pression ne doit excéder la capacité de résistance des électrodes à une telle pression.

Dans les piles à combustibles suivant l'invention, on peut utiliser comme électrolytes aqueux soit de l'hydroxyde, du carbonate ou du bicarbonate de rubidium, de l'hydroxyde, du carbonate ou du bicarbonate de césium ou bien des mélanges de certains ou de tous ces composés et on peut donner à la solution aqueuse une concentration désirée allant d'une condition de dilution à une condition de saturation, le choix est en fonction de la conductivité et des conditions de fonctionnement désirées pour la pile. Lorsqu'on utilise des combustibles qui sont solubles dans l'eau, par exemple de l'ammoniac, de l'hydrazine, etc., la concentration doit être choisie de façon à limiter la solubilité du combustible pour l'obliger à entrer en réaction avec la cathode. Si on désire que la pile rejette de l'eau, la température de fonctionnement de la pile ou bien la concentration de l'électrolyte doivent être choisies de façon que la pression de vapeur de l'eau dans la solution soit suffisamment élevée pour obtenir le degré désiré d'évaporation de l'eau à partir de la pile en vue de maintenir la concentration désirée. En général, des températures inférieures de 25 à 10 °C au point d'ébullition de la solution donnent des taux satisfaisants d'évaporation de l'eau à partir de la solution de l'électrolyte. En choisissant correctement la concentration des composés de rubidium et de césium, on peut préparer des solutions présentant des points d'ébullition compris entre des valeurs légèrement supérieures à 100 °C et des valeurs supérieures à 200 °C.

La pression de vapeur de l'eau dans la solution de l'électrolyte est fonction à la fois de la température et de la concentration de l'électrolyte. En conséquence, si on désire faire fonctionner la pile à combustible de façon qu'elle rejette automatique-

ment de l'eau par évaporation d'eau à partir de l'électrolyte, cette vapeur traversant les électrodes pour pénétrer dans les chambres à gaz, deux alternatives sont possibles. La pile à combustible peut fonctionner avec une concentration donnée de l'électrolyte en choisissant la température qui provoque une évaporation de l'eau produite par la réaction de pile aussi rapidement qu'elle se forme. Puisque le rendement de la pile à combustible suivant l'invention n'est pas affecté par la concentration de l'électrolyte, il est inutile de contrôler de façon précise la vitesse d'évaporation de l'eau de manière qu'elle concorde exactement avec la vitesse de formation de l'eau à tous moments. Une vitesse pourra dépasser l'autre pendant une période de temps prolongée et cet écart pourra être compensé en faisant fonctionner la pile de manière que les conditions d'évaporation et de production d'eau soient inversées. Ceci permet à l'opérateur de régler facilement la température de fonctionnement de la pile jusqu'à ce que la concentration de l'électrolyte reste constante.

En variante, si on désire faire fonctionner la pile à combustible à une température particulière, la concentration de l'électrolyte peut être réglée de façon à obtenir le débit désiré d'eau rejetée de la pile. Pour une température donnée, une augmentation de la concentration de l'électrolyte provoque une diminution de la vitesse d'évaporation de l'eau alors qu'une diminution de la concentration de l'électrolyte provoque une augmentation de la vitesse d'évaporation. En conséquence, si l'évaporation de l'eau à partir de l'électrolyte est trop lente, l'électrolyte peut être dilué par addition d'eau ou bien la pile peut être réglée jusqu'à ce que l'eau produite dans la réaction de pile dilue l'électrolyte à la concentration donnant lieu à une évaporation d'eau aussi rapide que la formation d'eau. Inversement, si l'évaporation est trop rapide, on peut ajouter une quantité additionnelle d'électrolyte solide ou bien la pile peut être commandée jusqu'à ce qu'on obtienne la concentration qui provoque une évaporation d'eau aussi rapide que la formation d'eau. En conséquence, par un choix correct de la température et de la concentration, l'opérateur peut facilement faire en sorte que le rejet d'eau à partir de l'électrolyte s'effectue aussi rapidement que la formation d'eau dans la pile. L'eau rejetée est facilement évacuée de la chambre à gaz par exemple par des systèmes de purge, de décharge, de séchage du gaz humide avec des desséchants ou par condensation, etc. De tels systèmes sont bien connus et leur choix est fonction des applications particulières.

Au-dessus d'une température d'environ 150 °C à la pression atmosphérique, le bicarbonate de rubidium et le bicarbonate de césium en solution aqueuse sont thermiquement instables et se décomposent en

carbonates correspondants avec dégagement de gaz carbonique. En-dessous de cette température, il existe différentes concentrations d'équilibre entre des carbonates et des bicarbonates de rubidium et de césium, le rapport exact étant fonction de la température de la solution et de la pression partielle du gaz carbonique existant. En conséquence, dans une pile à combustible alimentée avec un combustible constitué par un hydrocarbure, le gaz carbonique produit par la réaction de pile transforme les hydroxydes de rubidium et de césium en carbonates correspondants puis en bicarbonates jusqu'à ce que le rapport des carbonates aux bicarbonates dans la solution atteigne la valeur d'équilibre ou de régime permanent déterminée par la température de l'électrolyte, la pression partielle du gaz carbonique et les conditions de fonctionnement de la pile à combustible. En outre, une production de gaz carbonique par la réaction de pile fait en sorte que le gaz carbonique en excès est rejeté de l'électrolyte pour arriver dans le compartiment d'anode à partir duquel il peut être absorbé ou évacué de la pile. En utilisant un électrolyte en circulation, on a trouvé qu'environ 60 % du gaz carbonique est rejeté dans l'atmosphère lorsque l'électrolyte traverse le réservoir, de sorte que 40 % seulement de ce gaz doivent être évacués de la chambre à combustible. Cette même concentration d'équilibre est également atteinte par le même processus si l'électrolyte initial est constitué soit par des carbonates de rubidium et de césium soit par des bicarbonates de rubidium et de césium. Le césium et le rubidium sont les seuls métaux alcalins dont les carbonates et les bicarbonates sont suffisamment solubles dans l'eau pour permettre la préparation de solutions très concentrées. En outre, leurs bicarbonates sont très solubles même en présence du carbonate correspondant. En conséquence, le césium et le rubidium sont les seuls métaux alcalins dont les hydroxydes, les carbonates et les bicarbonates peuvent être utilisés comme électrolytes avec des concentrations suffisamment élevées pour obtenir une conductivité optimale dans une pile à combustible faisant intervenir un combustible carboné et/ou de l'air comme oxydant, sans que le carbonate ou le bicarbonate donne, dans l'électrolyte et les pores de l'anode, des précipités avec les combustibles carbonés et, dans la cathode, des précipités avec l'air jouant le rôle d'oxydant.

Lorsque la pile à combustible fonctionne avec de l'hydrogène et de l'oxygène ou de l'air, il se forme à la cathode des ions hydroxydes qui provoquent une augmentation de la concentration en ions hydroxydes de la solution de telle sorte que, si l'électrolyte se trouve sous la forme de carbonate ou de bicarbonate de rubidium ou de césium, du gaz carbonique est rejeté de la pile jusqu'à ce qu'une concentration d'équilibre entre l'hydroxyde

et le carbonate soit atteinte dans l'électrolyte. Si on utilise de l'air comme oxydant, le gaz carbonique qu'il contient n'altère pas la réaction de pile, pour les mêmes raisons que lorsque le gaz carbonique est le produit de la réaction de pile. Il en résulte que les électrolytes aqueux constitués d'hydroxydes, de carbonates ou de bicarbonates de rubidium ou de césium sont de très bons électrolytes utilisables dans des piles consommant des combustibles gazeux tels que des hydrocarbures ou bien dans des piles faisant intervenir comme oxydant de l'air ou une autre matière contenant du gaz carbonique et comme combustible de l'hydrogène ou des hydrocarbures.

Cependant, lorsqu'on utilise d'autres hydroxydes de métaux alcalins, par exemple des hydroxydes de lithium, de potassium ou de sodium, comme électrolytes en solutions aqueuses suffisamment concentrées pour se trouver dans la plage optimale de conductivité, ces conditions d'équilibre ne sont pas atteintes. Bien que ces électrolytes donnent un fonctionnement tout-à-fait satisfaisant pendant de longues périodes de temps avec de l'hydrogène et de l'oxygène, ils ne sont pas aussi satisfaisants lors d'un fonctionnement pendant de longues périodes de temps avec de l'hydrogène comme combustible et de l'air comme oxydant. Cet inconvénient est dû au fait que le gaz carbonique de l'air forme le carbonate et le bicarbonate correspondants qui précipitent dans l'électrolyte ainsi que dans les pores de l'électrode avant que les conditions d'équilibre soient atteintes. Une précipitation du carbonate ou du bicarbonate dans l'électrolyte provoque une réduction du rendement de la pile du fait de la modification de la composition de l'électrolyte tandis qu'une précipitation du carbonate ou du bicarbonate dans les pores de l'électrode provoque une obstruction de l'électrode qui diminue le rendement de la pile pour l'empêcher finalement de produire de l'électricité. Ces conditions, qui sont provoqués par une précipitation du carbonate et du bicarbonate, se développent assez rapidement lorsque les piles utilisent comme combustibles des hydrocarbures et comme oxydant de l'oxygène ou de l'air. Il se produit également plus rapidement une précipitation du bicarbonate si le carbonate est utilisé à la place de l'hydroxyde comme électrolyte. Mais ces effets sont complètement éliminés en utilisant l'électrolyte suivant l'invention, pour les raisons précédemment définies.

Une fois que les conditions d'équilibre précitées pour l'eau et le gaz carbonique ont été atteintes pour l'électrolyte qui contient de l'hydroxyde, du carbonate ou du bicarbonate de rubidium ou de césium, la pile à combustible suivant l'invention fonctionne en régime permanent et l'électrolyte reste invariant à partir du moment où les conditions d'équilibre ou de régime permanent ont été établies pour la pile. Si les conditions de fonctionnement

de la pile sont modifiées, le réglage de la pile en fonction des nouvelles conditions s'effectue automatiquement jusqu'à ce que la nouvelle condition d'équilibre soit établie. Une fois que les concentrations d'équilibre ont été déterminées pour une température particulière et pour les conditions de fonctionnement de la pile, par exemple par analyse de l'électrolyte de la pile fonctionnant dans des conditions d'équilibre, on peut fabriquer ultérieurement des piles à combustibles dans lesquelles on donne initialement à l'électrolyte les concentrations d'équilibre correspondant à la température future de fonctionnement de la pile.

Dans de nombreuses applications concernant des piles à combustibles, il est souhaitable d'immobiliser l'électrolyte aqueux notamment lorsque les piles sont destinées à fonctionner dans des champs sans pesanteur. Les électrolytes aqueux suivant l'invention peuvent être commodément immobilisés par absorption dans une matrice solide qui peut être constituée d'une matière se présentant sous forme de gel, de mousse, de poudre ou de fibres et, dans le cas où elle est d'une nature fibreuse, elle peut être soit tissée sous la forme d'une toile soit se présenter sous forme de nattes ou de feutre. Si la matière devant constituer la matrice solide ne peut pas entrer commodément en équilibre avec des solutions aqueuses, la matrice doit être formée de façon à laisser des interstices qui permettent l'absorption de la solution électrolyte aqueuse par des forces capillaires. Si une matrice poreuse doit être constituée à partir d'une matière monomère par polymérisation ou par évaporation d'une solution ou bien par moulage d'un polymère solide, des mesures doivent être prises pour incorporer soit un agent moussant soit une matière susceptible d'être éliminée ultérieurement, qui permettent la formation d'une matrice se prêtant à une absorption de l'électrolyte. Si la matrice est constituée d'un tissu ou bien de fibres mises sous forme de natte ou de feutre, le procédé utilisé généralement consiste à produire une matrice poreuse capable d'absorber la solution électrolyte aqueuse, par exemple par action capillaire. Si la structure de l'électrode même ne permet pas d'obtenir un écran suffisamment efficace pour empêcher un mélange éventuel du combustible et des gaz oxydants, on pourra alors prévoir un écran constitué de fibres étroitement entrelacées, tels que cela est obtenu dans la fabrication du papier par exemple, en disposant au moins une couche d'une telle substance fibreuse pour produire une matrice stratifiée opposant une obstruction suffisante au passage de gaz. La matrice ne doit pas nécessairement avoir une structure uniforme et elle peut par exemple être constituée par assemblage de différentes couches dont une seulement doit avoir les propriétés précitées d'obstruction au passage de gaz. Les seules autres caractéristiques impératives

de la matrice sont qu'elle doit résister à une différence de pression régnant dans une pile, être capable d'absorber la solution électrolytique aqueuse qui n'est pas électriquement conductrice mais qui présente la conductivité ionique désirable, et qu'elle doit être insensible à une attaque chimique par l'électrolyte. Comme matières appropriées pour constituer la matrice, on peut citer par exemple l'amiante, le chlorure de vinylidène, l'acrylonitrile, le polytétrafluoroéthylène, etc., qui peuvent tous être utilisés sous forme de structures fibreuses, tissées, nattées, feutrées ou poreuses, moulées, coulées, calandrées, etc., ainsi que des matières céramiques poreuses, etc.

Bien qu'il existe un certain nombre de types différents de structures d'électrodes appropriées pour être utilisées dans les piles de l'invention, chaque électrode doit présenter les caractéristiques suivantes : être électriquement conductrice, adsorber le combustible ou l'oxydant utilisé, agir comme catalyseur dans la réaction d'électrode et ne pas s'oxyder elle-même de façon importante dans les conditions de fonctionnement de la pile. On connaît des métaux appropriés qui adsorbent les gaz, par exemple les métaux nobles du groupe VIII de la classification périodique des éléments, à savoir le rhodium, le ruthénium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine. D'autres métaux conviennent également, parmi lesquels les autres métaux du groupe VIII, par exemple le nickel, le fer, le cobalt, etc., ainsi que d'autres métaux connus pour adsorber catalytiquement des gaz, par exemple l'argent, le cuivre et des métaux de la série de transition, par exemple le manganèse, le vanadium, le rhénium, etc. En plus des électrodes constituées de ces métaux, on peut réaliser des électrodes constituées de platine ou de palladium qui ont été déposées sur un métal de base tel que de l'acier inoxydable, du fer, du nickel et l'équivalent. En outre, on peut réaliser des électrodes appropriées à partir d'oxydes métalliques et de carbone qui ont été activés avec du platine ou du palladium, ou bien constitués de carbone qui a été activé avec des oxydes de fer, de magnésium, de cobalt, de cuivre, etc.

Puisque l'adsorption de gaz par des corps solides est un phénomène de surface, il est souhaitable que les électrodes présentent la plus grande surface utilisable possible et que la surface des parties métalliques soit de préférence dans son état le plus actif pour favoriser l'adsorption des gaz. Également, pour obtenir le rendement maximal de la pile, chaque électrode doit couvrir, aussi uniformément que possible, la majeure partie de la surface de la matrice ou bien être en contact avec le volume maximal pratique de l'électrolyte aqueux. La surface active est la surface qui est en contact avec le combustible gazeux. Pour ces raisons, il est préférable d'utiliser des poudres métalliques fine-

ment divisées et présentant des surfaces développées de valeurs élevées, par exemple au moins dix mètres carrés par gramme, et de préférence au moins cent mètres carrés par gramme. Pour obtenir les meilleurs rendements avec des piles à combustibles, il est avantageux de fabriquer les électrodes en utilisant des poudres de métaux très actifs du groupe VIII, par exemple le platine noir, le palladium noir, le nickel de Raney, etc. On peut obtenir une longue durée de service des piles en utilisant des métaux qui sont résistants à des bases, par exemple les métaux du groupe VIII, y compris le nickel, le cobalt, etc., ainsi que d'autres métaux connus pour leurs caractéristiques d'adsorption de gaz, par exemple le rhénium. Le choix entre ces matières est fonction de considération de conception comme par exemple l'usage de la pile, la durée de service désirée, les gaz utilisés comme combustibles et comme oxydants, etc.

De nombreuses méthodes sont utilisables pour fabriquer des électrodes catalytiquement actives et, par exemple, celles-ci peuvent être constituées par des feuilles de métaux poreux qui peuvent être fabriquées par des techniques bien connues, par exemple par frittage ou bien en réalisant un alliage de deux métaux dont on dissout un métal en laissant l'autre métal sous la forme d'une structure poreuse ou bien elles peuvent être fabriquées en mélangeant des poudres métalliques avec un liant inerte tel que par exemple du polytétrafluoroéthylène. Lorsqu'on utilise un électrolyte aqueux qui n'est pas adsorbé par une matrice, on obtient une électrode de structure appropriée en incorporant des poudres métalliques au polytétrafluoroéthylène de façon à obtenir une pellicule additionnelle de polytétrafluoroéthylène sans particule métallique sur le côté de l'électrode qui est en contact avec le combustible ou l'oxydant. Le type et la forme des électrodes ne font pas partie de l'invention et peuvent être modifiés dans de larges limites de façon à satisfaire aux impératifs imposés à une pile particulière.

En référence aux dessins, une pile à combustible suivant l'invention comprend une chambre à électrolyte délimitée par des électrodes 2 et 3 s'appliquant contre une entretoise 1 qui comporte des orifices 22 et 23 permettant le remplissage de la chambre avec un électrolyte 24 et permettant également une circulation de l'électrolyte, au cours du fonctionnement de la pile, entre la chambre et un réservoir (non représenté). Des conducteurs 6 et 7, reliés aux grilles de connexion 4 et 5, sont respectivement utilisés pour alimenter en courant électrique l'appareil relié à la pile. Lorsque le combustible est un gaz, il est fourni par une source de stockage (non représentée) et par l'intermédiaire de l'entrée 8 à l'électrode 2 ou bien il est prévu uniquement dans la chambre 9 formée par la

plaque d'extrémité 10, le joint 11 et l'électrode 2. Une sortie 12, associée à une soupape, est prévue pour permettre l'évacuation des impuretés susceptibles de pénétrer ou de s'accumuler dans la chambre 9. Lorsque le combustible est un liquide, il est introduit à la partie inférieure de la chambre à combustible par l'intermédiaire de l'orifice 12 pourvu d'une soupape et il peut parvenir par l'intermédiaire d'un orifice 8 jusqu'à un récepteur (non représenté) qui peut être le même que le récipient d'alimentation, ou bien du combustible liquide peut être prévu uniquement dans la chambre 9. Le gaz oxydant est fourni par une source de stockage (non représentée) de manière à arriver par l'intermédiaire de l'entrée 16 à l'électrode 3 ou bien il est prévu uniquement dans la chambre 13 délimitée par la plaque d'extrémité 14, le joint 15 et l'électrode 3. Une sortie 17, associée à une soupape, est prévue pour l'évacuation des impuretés susceptibles de pénétrer ou de s'accumuler dans la chambre 13. En fonctionnement normal avec de l'hydrogène et de l'oxygène, les soupapes associées aux sorties 12 et 17 sont fermées.

Les plaques d'extrémité 10 et 14, les joints 11 et 15, les électrodes 2 et 3 et l'entretoise 1 sont maintenant assemblés de façon étanche à l'aide de plusieurs boulons 19, écrous 18 et rondelles isolantes 21, associés à des douilles isolantes 20 qui sont montées concentriquement dans les trous prévus à la périphérie des plaques d'extrémité 10 et 14, de l'entretoise 1 et des joints d'étanchéité 11 et 15. Il va de soi qu'on peut utiliser d'autres systèmes de blocage de ces éléments. Les plaques d'extrémité 10 et 14 peuvent être constituées d'un matériau suffisamment rigide et susceptible de résister aux conditions de corrosion et de température rencontrées dans une pile de ce type. Les plaques d'extrémité 10 et 14 peuvent être métalliques mais elles sont de préférence constituées d'une matière isolante, telle que celle de l'entretoise 1, par exemple du polytétrafluoroéthylène, des fibres vulcanisées, des feuilles de mélamine ou de résines uréiques ou phénoliques du caoutchouc dur, etc. Dans ce cas, on peut supprimer les douilles isolantes 20 et les rondelles isolantes 21. Les joints 11 et 15 peuvent être constitués d'une matière élastique appropriée formant un joint étanche aux gaz sur la périphérie des plaques d'extrémité et de l'entretoise, cette matière étant par exemple un polymère de type caoutchouté ou de préférence une substance qui n'est pas affectée par le combustible et par les gaz oxydants ou bien par leurs produits de réaction. Parmi ces produits, on peut citer des élastomères synthétiques caoutchoutés tels que du caoutchouc aux silicones, des polymères caoutchoutés d'éthylène fluoré, etc. Les douilles isolantes 20 et les rondelles isolantes 21 peuvent être constituées d'un des matériaux isolants connus tels que ceux utilisés pour fabriquer

les plaques d'extrémité 10 et 14 et l'entretoise 1.

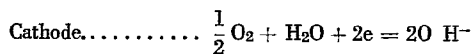
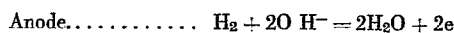
La figure 2 est une coupe verticale d'une pile telle que celle de la figure 1, la coupe étant faite dans le plan des orifices d'entrée de combustible 8 et 12 et des orifices d'entrée d'oxydant 16 et 17. Sur la figure 2, l'électrolyte 24 est représenté sous la forme d'une solution aqueuse qui peut être absorbée par une matrice. Les grilles de connexion 4 et 5 sont constituées d'un treillis métallique incorporé aux électrodes qui sont représentées comme étant constituées d'une poudre métallique liée par un polymère synthétique. Ce treillis assure le renforcement des électrodes tout en augmentant simultanément leur conductivité électrique. Ces grilles de connexion peuvent éventuellement être maintenues en contact avec la surface de l'électrode mais elles doivent également établir un contact avec les particules métalliques de l'électrode. Lorsque les électrodes 2 et 3 sont constituées d'une structure métallique poreuse, les grilles de connexion 4 et 5 sont inutiles et les fils 6 et 7 peuvent être reliés directement aux électrodes 2 et 3.

La figure 3 est une coupe à plus grande échelle d'une électrode 2 destinée à être utilisée dans les piles à combustibles suivant l'invention et dans laquelle une poudre métallique finement divisée est mélangée avec une résine de polytétrafluoroéthylène de façon à obtenir une dispersion aussi uniforme que possible de la poudre métallique dans la résine. Un moyen approprié pour obtenir ce résultat consiste à réaliser une émulsion aqueuse de résine de polytétrafluoroéthylène et à la mélanger avec 2 à 20 grammes de la poudre métallique pour chaque gramme de résine de polytétrafluoroéthylène dans l'émulsion puis à former une pellicule aussi mince que possible sur une surface de coulée telle qu'une feuille métallique, une tôle métallique, etc., à donner ensuite la forme finale à l'électrode, à faire évaporer l'eau de l'émulsion, puis à opérer le frittage sous pression du polytétrafluoroéthylène, à une température suffisamment élevée pour provoquer l'agglomération des particules de polytétrafluoroéthylène sous la forme d'une masse cohérente. Ensuite, l'électrode est enlevée de la surface de coulée et elle est découpée au profil désiré, si ce profil n'a pas été obtenu dans l'opération de coulée. Lorsque, comme le montre la structure d'électrode représentée sur la figure 3, on désire obtenir une pellicule 2b de polytétrafluoroéthylène sur la surface de l'électrode dont le corps est constitué par le mélange de polytétrafluoroéthylène et de métal 2a et contient la grille de connexion 4, la surface de coulée est d'abord revêtue d'une pellicule de résine de polytétrafluoroéthylène soit à partir d'une émulsion qui est séchée et frittée, soit à partir d'une feuille de résine de polytétrafluoroéthylène sur laquelle on coule le mélange de métal et de polytétrafluoroéthylène contenant la

grille, puis on effectue finalement le moulage de la structure de manière à obtenir un corps composite homogène. Le conducteur 6, qui est relié électriquement à la grille de connexion, sort à l'extérieur de la pile dans la zone de l'interface entre le joint 11 et l'entretoise 1. Les électrodes 2 et 3 n'ont pas besoin de comporter cette pellicule 2b de polytétrafluoroéthylène si l'électrolyte est adsorbé dans une matrice. Cependant, lorsque l'électrolyte 24 est un liquide susceptible de s'écouler librement, il a tendance à pénétrer dans les pores de l'électrode 2 et 3 et à entrer dans les chambres à gaz 9 et 13. Il peut en être empêché par un contrôle correct de la pression du combustible et du gaz oxydant mais ceci nécessite d'opérer avec précision pour empêcher les gaz d'être refoulés au travers des pores dans la chambre d'électrolyte car ils pourraient alors détériorer la pile à combustible. En pourvoyant les électrodes 2 et 3 de la pellicule de polytétrafluoroéthylène 2b du côté de l'électrode en contact avec les gaz, l'écoulement de l'électrolyte 24 dans les chambres à gaz 9 et 13 est empêché du fait de la nature hydrophobe du polytétrafluoroéthylène; cependant, cette pellicule permet aux gaz de diffuser dans le corps de l'électrode de façon à former une interface entre trois phases, à savoir entre le gaz, l'électrolyte et l'électrode, lorsque la réaction de pile se produit.

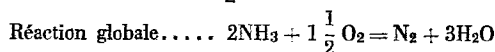
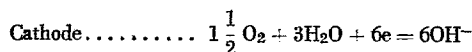
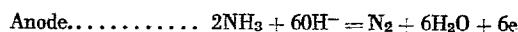
Lorsque la pile à combustible est alimentée avec de l'air, la plaque d'extrémité 14 peut être pourvue d'un ou plusieurs orifices ou bien elle peut avoir la forme de l'entretoise 1 de façon que de l'air puisse commodément arriver sur l'électrode 3. Dans ce cas, on peut supprimer l'entrée 16 et la sortie 17.

Lorsque la pile qui vient d'être décrite fait intervenir de l'hydrogène comme combustible et de l'oxygène ou de l'air comme oxydant, la réaction d'ensemble consiste en une oxydation d'hydrogène en eau, les réactions d'électrodes étant les suivantes :



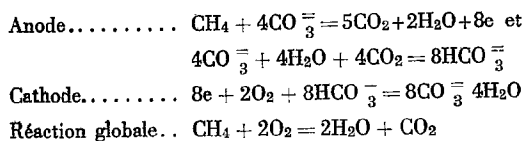
Dans ce cas, l'eau s'accumule à l'électrode alimentée en hydrogène et elle dilue l'électrolyte ou bien pénètre dans la chambre contenant le gaz combustible.

Lorsque le combustible est un composé hydrogène tel que de l'ammoniaque ou de l'hydrazine, les réactions de cathode sont les mêmes que lorsque le combustible est constitué par de l'hydrogène mais la réaction d'anode, caractérisée dans le cas de l'ammoniaque, est la suivante :



Dans ce cas, il se produit à l'anode à la fois de l'eau et de l'azote. L'azote qui s'accumule dans la chambre 9 peut être évacuée en même temps que l'eau par l'intermédiaire de la sortie 12 pourvue d'une soupape.

Lorsque le combustible est un hydrocarbure tel que du méthane, la réaction globale de pile consiste en une oxydation du méthane en gaz carbonique et en eau. Le gaz carbonique qui s'accumule dans la chambre 9 peut être évacué par l'intermédiaire de la sortie 12 en même temps que l'eau. Les réactions de pile sont les suivantes :



Dans la pile à combustible suivant l'invention, on peut utiliser des combustibles liquides, gazeux ou bien des substances qui sont normalement solides mais qui sont fluides à la température de fonctionnement de la pile. Comme exemples des différents combustibles fluides qui peuvent être utilisés dans la pile suivant l'invention, on peut citer l'hydrogène, l'ammoniaque, l'hydrazine, l'oxyde de carbone, les hydrocarbures d'alcoyle et d'alkylène, y compris les hydrocarbures de cycloalcoyle et de cycloalkylène ainsi que des mélanges de ces substances qui sont des gaz ou des liquides à la température de fonctionnement de la pile. Comme exemples de tels hydrocarbures, on peut citer le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propane, le propylène, le *n*-butane, le *n*-butène, l'isoprène, le butadiène, l'iso-butane, le *n*-heptane, le *n*-heptène, l'isopentane, le néo-pentane, le *n*-hexane et ses isomères, par exemple le 2-méthylpentane, le 2,2 diméthylbutane, le 2,3-diméthylbutane, le 3 méthylpentane, le *n*-hexène et ses isomères, le cyclohexane, le cyclohexène, le *n*-heptane et ses isomères, le *n*-octane et ses isomères, le *n*-décane et ses isomères, le *n*-dodécane et ses isomères, le *n*-hexadécane et ses isomères, le *n*-hexacosane et ses isomères etc., y compris des mélanges, par exemple des distillats du pétrole comme l'essence, l'huile diésel, des éthers du pétrole, des alcools minéraux, etc. On peut également utiliser d'autres combustibles carbonés comme par exemple des alcools, par exemple de l'alcool méthylique, de l'alcool éthylique, de l'alcool propylique, de l'alcool butylique, etc.; des éthers, par exemple le diméthyl-éther, le diéthyl-éther, le méthyl-éthyl-éther, le dipropyl-éther, etc.; des aldéhydes, par exemple de la formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, de la propaldéhyde, etc.; des cétones, par exemple de l'acétone, de la méthyl (éthyl-cétone), de la dibutyl-cétone, etc. La seule condition imposée à ces combustibles est qu'ils doivent être fluides, c'est-à-dire soit gazeux soit liquides

à la température de fonctionnement de la pile. Du fait qu'il est plus facile d'utiliser dans la pile des combustibles liquides ou gazeux à la température ambiante, il est préférable d'utiliser de tels combustibles fluides. Cependant, des combustibles qui sont solides à la température ambiante mais qui sont liquides ou gazeux aux températures de fonctionnement de la pile peuvent être fondus et introduits sous une forme fluide dans la pile suivant l'invention. L'ammoniaque est un combustible particulièrement avantageux car il est sous forme gazeuse à la température ambiante mais il peut être stocké sous forme liquide et sous pression à la température ambiante de sorte qu'il permet une puissance nominale de pile très élevée.

Pour une pile particulière fonctionnant à une température donnée et avec une concentration d'électrolyte donnée, on a trouvé que la puissance maximale qui peut être fournie par la pile est fonction du combustible particulier utilisé. Par exemple, l'hydrogène et l'hydrazine produisent la plus forte puissance nominale, suivis par l'ammoniaque. Des alkènes produisent une plus forte puissance nominale que des alcanes. Des combustibles hydrocarbonés normaux ou à chaîne rectiligne produisent une plus forte puissance que les hydrocarbures isomères correspondants du type cyclique ou à chaînes ramifiées. On a également trouvé que du propane permet d'obtenir une plus forte puissance que les autres hydrocarbures saturés à chaîne rectiligne. Il permet d'obtenir la puissance maximale d'une pile dans des conditions de fonctionnement qui sont de 10 à 25 °C inférieures à la température de fonctionnement obtenue pour les autres alcanes. Cependant, les résultats obtenus dans une pile qui fonctionne dans les conditions nécessaires pour les autres alcanes sont bien meilleurs, c'est-à-dire que la puissance fournie est plus grande, que lorsque la pile fonctionne à ces températures inférieures. Dans l'ordre des puissances décroissantes de pile, les autres hydrocarbures normaux se classent de la manière suivante : éthane, butane, hexane, méthane, les hydrocarbures supérieurs à l'hexane diminuant la puissance de la pile à mesure que le nombre des atomes de carbone augmente. Cependant, tous les hydrocarbures fluides sont utilisables de façon satisfaisante dans la pile suivant l'invention et la seule influence de cette classification d'activité sur la pile à combustible se traduit par la puissance maximale qui peut être obtenue pour une pile d'un dimensionnement donné, pour une température et une concentration d'électrolyte données. Si on désire obtenir une pile à combustible d'un dimensionnement donné et qui présente une puissance maximale en utilisant comme combustibles des hydrocarbures d'alcoyles, on emploiera comme combustible du propane ou bien du butane. Cependant, dans des cas où il est souhaitable d'utiliser

l'un des autres combustibles hydrocarbonés fluides précités, par exemple s'il est difficile ou inapproprié d'utiliser un hydrocarbure gazeux, on peut utiliser des hydrocarbures liquides et les conditions de fonctionnement de la pile sont réglées de façon à obtenir la puissance nominale maximale pour le combustible en question.

Les exemples qui vont suivre sont donnés pour illustrer la mise en pratique de l'invention et ne sont en aucune manière limitatifs.

D'une façon générale, les piles utilisées dans les exemples suivants ont été construites de la manière indiquée schématiquement sur les figures 1 et 2, avec de légères variations. La forme générale des éléments de pile est cylindrique au lieu d'être carrée, et les plaques d'extrémités 10 et 14, l'entretoise 1 et les joints 11 et 15 ont été tous constitués de polytétrafluoroéthylène. Les dimensions de la chambre à électrolyte sont approximativement les suivantes : écartement entre électrodes compris entre 1,6 mm et 12,5 mm; diamètre correspondant à l'électrolyte liquide : 38 mm; diamètre correspondant à l'électrolyte liquide absorbé dans une matrice : 44 mm; les chambres à combustible ont approximativement une épaisseur comprise entre 3 et 12 mm et un diamètre de 38 mm. Puisqu'une augmentation de l'écartement entre électrodes entraîne un accroissement de la résistance interne de la pile, les résultats concernant le fonctionnement de la pile sont donnés, dans les exemples suivants, dans une condition exempte de résistance interne de manière à éliminer l'influence de cette différence. La résistance de la pile varie d'environ 0,06 ohm pour un écartement de 1,6 mm jusqu'à environ 0,5 ohm pour un écartement de 12,5 mm.

*Exemple 1.* — On a fabriqué pour une pile à combustible deux électrodes de la manière suivante : un cercle d'un diamètre de 38 mm a été tracé sur la surface d'une pièce coulée en aluminium mince

et rigide. Dans cette zone, on a mélangé 0,005 cm<sup>3</sup> d'une émulsion aqueuse contenant 67,9 % en poids de polytétrafluoroéthylène présentant une densité de 1,5 avec 0,1 gramme de platine noir finement divisé ainsi qu'avec une quantité d'eau suffisante pour obtenir une pâte molle. Une fois l'opération de malaxage terminée, le mélange a été étalé uniformément sur la surface circulaire puis a été placé sur une plaque chauffante de manière à faire évaporer l'eau. Une seconde feuille d'aluminium a été placée sur la pellicule séchée et la structure stratifiée résultante a été placée dans une presse hydraulique et soumise à une pression d'environ 130 kg/cm<sup>2</sup> à 300 °C pour fripper les particules de résine. A sa sortie de la presse, l'aluminium a été dissous dans une solution d'hydroxyde de sodium aqueuse à 10 % de façon à obtenir une électrode à structure auto-partante qui puisse être commodément manipulée sans risque de détérioration. Après un rinçage soigné, l'électrode a été placée dans de l'eau distillée jusqu'à sa période d'utilisation.

L'électrolyte a été préparé en faisant dissoudre du bicarbonate de césium dans de l'eau de manière à obtenir une solution présentant un point d'ébullition de 140 °C. Ainsi, on a fait dissoudre environ 75 g de bicarbonate de césium dans 25 ml d'eau et on a fait évaporer l'eau jusqu'à ce qu'on obtienne un point d'ébullition de 140 °C. Une feuille d'amiante de 1,6 mm d'épaisseur a été saturée avec cette solution encore chaude et a été placée entre deux plaques de pyrex parallèles en vue de son refroidissement. On a découpé dans la feuille d'amiante un disque circulaire de 44 mm de diamètre et on a placé ce disque dans l'anneau correspondant à l'entretoise qui, dans ce cas, n'avait pas été pourvu des orifices à électrolyte. Les électrodes ont été centrées de chaque côté de la matrice à électrolyte et des grilles de connexion de 38 mm de diamètre pourvues de conducteurs en platine ont été centrées

TABLEAU I

Combustible : éthylène

Oxydant : oxygène

Densité de courant  ma/cm <sup>2</sup>	Tension de pile				
	73 °C	100 °C	118 °C	131 °C	147 °C
0.....	0,648	0,643	0,709	0,737	0,753
1,0.....	0,180	0,338	0,440	0,485	0,539
2,0.....	0,089	0,276	0,373	0,415	0,473
3,0.....	0,030	0,232	0,326	0,372	0,430
4,0.....	—	0,199	0,291	0,338	0,397
5,0.....	—	0,166	0,265	0,311	0,370
7,0.....	—	0,100	0,218	0,266	0,329
10,0.....	—	0,005	0,161	0,214	0,274



sur les électrodes de manière que, dans la pile terminée d'assemblage, les grilles de connexion soient appliquées étroitement contre les électrodes, celles-ci étant également appliquées étroitement contre l'électrolyte. On a fait passer un courant lent d'éthylène dans la chambre à combustible gazeux et on a fait passer un courant lent d'oxygène dans la chambre à oxydant.

Le tableau 1 donne les caractéristiques obtenues avec cette pile pour cinq températures de fonctionnement différentes.

(Voir tableau I, page 8)

Il est à noter que, dans le tableau 1, la pile à combustible a fonctionné à une température de 147 °C, bien que, initialement, l'électrolyte présente un point d'ébullition de 140 °C seulement. Cependant, ceci a été rendu possible puisque, pendant que la pile à combustible fonctionne à des températures assez basses, de l'eau est rejetée hors de l'électrolyte, ce qui augmente le point d'ébullition de l'électrolyte de telle sorte que la pile peut fonctionner à 147 °C sans faire entrer en ébullition la solution d'électrolyte.

*Exemple 2.* — On a fabriqué une pile à combustible de la manière décrite dans l'exemple 1, excepté que, dans ce cas, l'électrolyte a été constitué d'un mélange équimolaire de carbonate de césium et de bicarbonate de césium. Cette pile a fonctionné à 134 °C en utilisant de l'éthane à la place d'éthylène comme combustible et de l'oxygène comme oxydant. Les caractéristiques de fonctionnement de cette pile à combustible sont indiquées dans le tableau 2.

TABLEAU II

Combustible : éthane

Oxydant : oxygène

Densité de courant ma/cm <sup>2</sup>	Tension de pile
0.....	0,865
0,1.....	0,847
0,3.....	0,810
0,5.....	0,771
1,0.....	0,685
2,0.....	0,550
4,0.....	0,130

*Exemple 3.* — La pile à combustible de l'exemple 2 a fonctionné pendant 300 heures sous différentes charges en utilisant de l'éthylène et de l'éthane comme combustibles. Pendant le premier jour de fonctionnement, la température a été maintenue à 118 °C, puis elle a été portée à 133 °C. Au bout du huitième jour de fonctionnement avec de l'éthylène,

on a remplacé ce gaz combustible par de l'éthane et la pile a fonctionné pendant un jour à 134 °C et pendant 36 minutes à 154 °C, à la suite de quoi on l'a fait fonctionner à 172 °C pour rétablir l'équilibre. Pendant que la pile fonctionnait avec de l'éthylène à 133 °C, l'alimentation en gaz combustible a été coupée de manière que la pile ne fonctionne qu'avec le combustible se trouvant dans la chambre et dans un réservoir d'une capacité d'environ 100 ml; des moyens ont été prévus pour faire circuler le gaz combustible entre le réservoir et la pile de façon que sa composition reste uniforme. La pile a débité un courant d'une intensité de 20 milliampères. Au bout d'une courte période de fonctionnement et sans arrêter la pile, on a prélevé des échantillons du gaz combustible et on les a analysés en enregistrant simultanément la tension de la pile. Ensuite, et de façon périodique, les mêmes observations ont été faites et les résultats correspondants sont indiqués dans le tableau 3. L'instant correspondant à la prise d'échantillon initiale est considéré comme l'instant 0 dans le tableau

(Voir tableau III, page 10)

Les résultats indiqués dans le tableau III montrent que le platine contenu dans l'électrode a une action catalytique sur la réaction dans laquelle du méthane et de l'éthane sont produits à partir de l'éthylène mais que ces substances sont encore capables d'agir comme combustibles dans la pile. Les résultats montrent également que le gaz carbonique est rejeté correctement de l'électrolyte dans le combustible gazeux duquel il peut être commodément éliminé par des adsorbants ou par purges périodiques du gaz combustible. Cependant, comme le montrent les résultats, une très forte proportion de gaz carbonique dans le combustible n'empêche pas la pile de fonctionner. L'absence complète de produits d'oxydation intermédiaires tels que de l'oxyde de carbone montre que les piles suivant l'invention peuvent oxyder complètement des combustibles hydrocarbonés en oxyde de carbone.

A la fin du cycle de fonctionnement, on a analysé l'électrolyte afin de déterminer s'il restait des matières oxydables et les résultats des analyses ont montré qu'au moins 99,4 % du combustible consommé avait été oxydé en gaz carbonique et en eau et qu'il n'y avait pas plus de 0,1 % de combustible dissous dans l'électrolyte. Ce résultat est inférieur à l'erreur expérimentale de détection d'une matière organique dissoute.

Cet exemple montre par conséquent que l'électrolyte ne rejette pas de gaz carbonique et permet une oxydation complète de combustibles hydrocarbonés gazeux tout en ne variant pas une fois qu'une condition initiale de marche en régime permanent a été établie.

Les résultats montrent également que les piles

TABLEAU III

Temps  mn	Tension de pile	Moléculaire			
		Méthane	Éthane	Éthylène	Gaz carbonique
		%	%	%	%
0.....	0,52	2	21	49	28
44.....	0,43	7	9	32	52
56.....	0,38	5	9	28	58
64.....	0,30	5	9	21	65
70.....	0,20	5	8	17	70
78.....	0,05	4	7	12	77
100.....	0,01	4	7	0	89

suivant l'invention peuvent être branchées de façon que le combustible gazeux passe successivement d'une pile à l'autre puis s'échappe dans l'atmosphère de façon à obtenir une transformation presque complète du combustible en électricité sans qu'il soit nécessaire d'éliminer le gaz carbonique du combustible gazeux.

*Exemple 4.* — On a construit une pile à combustible modifiée par rapport à celle décrite dans l'exemple 1. L'électrolyte était constitué par une solution à 85 % en poids de carbonate de césium dans de l'eau et la matrice a été supprimée. Les électrodes étaient constituées par des particules de platine noir liées ensemble par du polytétrafluoroéthylène dans lequel on avait incorporé un treillis en platine agissant comme grille de connexion. Sur le côté de chaque électrode qui était exposé au gaz, on a prévu une pellicule de polytétrafluoroéthylène de 0,12 mm d'épaisseur. Cette pile a fonctionné à 130 °C en utilisant de la vapeur de méthanol comme combustible et de l'oxygène comme oxydant. Les caractéristiques de cette pile sont indiquées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Densité de courant  ma cm <sup>2</sup>	Tension de pile
0.....	0,950
1.....	0,916
5.....	0,699
9.....	0,620
15.....	0,463
30.....	0,298
49.....	0,128

Cette pile a fonctionné de façon satisfaisante pen-

dant plus de 170 heures avec des tensions et des densités de courant différentes.

On a obtenu des résultats à peu près identiques avec une autre pile de ce type mais en utilisant de l'oxyde de carbone comme combustible à la place de la vapeur de méthanol.

Au cours du fonctionnement d'un troisième exemplaire de cette pile utilisant de la vapeur de méthanol comme combustible pendant une période de 563 heures et sous une densité de courant constante de 20 ma/cm<sup>2</sup>, la tension initiale de 0,49 volt a augmenté graduellement jusqu'à 0,60 volt et a par conséquent fait ressortir une augmentation de la puissance nominale au cours du temps. A la fin de cette période, on a prélevé un échantillon de l'électrolyte, celui-ci étant constitué par un cristal clair et ne mettant en évidence aucun précipité ou aucune accumulation d'une matière colorée. Une analyse effectuée pour mettre en évidence les matières oxydables dissoutes dans l'électrolyte s'est avérée négative du fait de l'absence de produits d'oxydation partielle.

Avec un quatrième exemplaire de la pile en question utilisant de la vapeur de méthanol comme combustible, on a analysé des échantillons du gaz combustible sortant de la chambre à combustible par un procédé chromatographique appliqué à la phase vapeur constituée par le gaz carbonique. On a obtenu des valeurs variant entre 38 et 40 % de la quantité théorique de gaz carbonique basée sur la puissance de la pile. La circulation de l'électrolyte entre le réservoir et la chambre à électrolyte et retour a été arrêtée. On a enregistré alors une augmentation immédiate de la teneur en gaz carbonique de telle sorte que, au bout d'une heure, il existe 100 % de la quantité théorique de gaz carbonique dans le gaz sortant de la chambre à combustible. Lorsque la circulation de l'électrolyte a été rétablie, la teneur en gaz carbonique des gaz sortants est à nouveau retombée dans la plage de 38

à 40 % de la quantité théorique mais elle est remontée à 100 % lorsque la circulation de l'électrolyte a été arrêtée.

Une analyse des gaz correspondant à la phase-vapeur se trouvant dans le réservoir d'électrolyte qui était en liaison avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'un couvercle non-étanche a mis en évidence une teneur en gaz carbonique bien supérieure à la teneur en gaz carbonique de l'air. Ces observations ont montré que l'électrolyte avait rejeté le gaz carbonique produit par l'oxydation complète du combustible et que, en établissant une circulation de l'électrolyte, on pouvait éliminer environ 60 % du gaz carbonique par l'intermédiaire du réservoir d'électrolyte de sorte qu'il n'en restait que 40 à évacuer par les gaz sortant de la chambre à combustible. Cette dernière caractéristique est intéressante dans le cas où le gaz combustible sortant d'une pile passe dans une autre pile puisqu'elle permet de réduire fortement la teneur en gaz carbonique du gaz combustible introduit dans la seconde et dans les piles suivantes de la série.

*Exemple 5.* — On a construit une pile telle que celle décrite dans l'exemple 1, excepté que l'électrolyte absorbé par la matrice était constitué par une solution aqueuse de bicarbonate de rubidium ayant un point d'ébullition de 150 °C. On a fait fonctionner cette pile à 120 °C en utilisant de l'éthylène

comme combustible et de l'oxygène comme oxydant, les résultats étant indiqués dans le tableau V.

TABLEAU V

Densité de courant	Tension de pile
ma/cm <sup>2</sup>	
0.....	0,817
0,088.....	0,792
0,176.....	0,771
0,351.....	0,746
0,703.....	0,707
1,142.....	0,669
1,76.....	0,593

*Exemple 6.* — On a construit une pile à combustible telle que celle de l'exemple 4, mais qui a fonctionné avec des combustibles hydrocarburés différents. En marche à vide, les combustibles ont donné un potentiel de 0,71 volt pour du méthane, 0,84 volt pour de l'éthylène, 1,01 volt pour de l'éthane, 0,84 volt pour du propane, 0,84 volt pour du *n*-butane, 0,83 volt pour du *n*-pentane, et 0,72 volt pour du *n*-hexane. Les densités de courants correspondant aux différents potentiels sont mises en évidence sur le tableau VI.

TABLEAU VI

Volts	Densité de courant						
	Méthane	Éthylène	Éthane	Propane	<i>n</i> -Butane	<i>n</i> -Pentane	<i>n</i> -Hexane
	ma/cm <sup>2</sup>	ma/cm <sup>2</sup>	ma/cm <sup>2</sup>	ma/cm <sup>2</sup>	ma/cm <sup>2</sup>	ma/cm <sup>2</sup>	ma/cm <sup>2</sup>
0,7.....	—	2,2	1,1	2,0	0,65	0,30	—
0,6.....	0,14	4,0	2,5	3,4	0,75	0,55	0,30
0,5.....	0,25	6,1	2,5	4,7	—	0,91	0,57
0,4.....	—	9,0	3,6	6,0	—	1,47	0,86
0,3.....	—	14,7	—	7,2	—	2,50	1,22
0,2.....	—	25,7	—	8,5	—	—	1,75

*Exemple 7.* — On a construit une pile telle que celle décrite dans l'exemple 4, excepté que l'anode était constituée dans ce cas par un treillis en platine. Le combustible liquide a été émulsionné avec l'électrolyte (carbonate de césium aqueux à 90 %) de manière à obtenir une concentration de 5 % en volume de combustible dans l'électrolyte. L'émulsionneur était constitué par une substance tensio-active anionique à base d'un phosphate organique complexe (Gafac RE 610, General Aniline and Film), en concentration de une goutte pour 100 ml. Le combustible et l'électrolyte étaient transférés d'un réservoir dans la chambre à combustible puis,

au travers de l'anode, dans la chambre à électrolyte pour arriver finalement dans un récepteur. Cette pile a fonctionné à 150 °C en utilisant de l'oxygène comme oxydant et du *n*-octane ainsi que du *n*-décane comme combustibles, les résultats étant donnés dans le tableau VII.

(Voir tableau VII, page 12)

*Exemple 8.* — On a construit une pile telle que celle décrite dans l'exemple 4, excepté que l'électrode à oxydant a été laissée en contact avec l'air de manière que l'air soit utilisé comme oxydant.

TABLEAU VII

Densité de courant ma cm <sup>2</sup>	Tension de pile	
	n-Octane	n-Décane
0.....	1,1	0,82
1.....	0,82	0,64
2.....	0,63	0,50
3.....	0,48	0,38
4.....	0,35	0,26
5.....	0,23	0,15
6.....	0,10	—

Comme combustible, on a utilisé de l'hydrogène

et la pile a été mise en service à la température ambiante. Différentes concentrations de carbonate de césium ont été utilisées comme électrolytes pour étudier l'influence de la concentration. Des résultats concernant la polarisation initiale ont été obtenus pour chaque concentration d'électrolyte puis la pile a été mise en service de façon à obtenir des densités de courants de 100 à 200 milliampères par centimètre carré jusqu'à ce qu'elles atteignent les conditions de régime permanent (valeur de tension et d'intensité constantes), à savoir au bout d'une période comprise entre 6 et 36 heures. Une fois que les conditions de régime permanent ont été obtenues, on a enregistré les valeurs de polarisation finale pour chaque concentration, les valeurs de polarisation initiale et de polarisation finale étant données dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Densité de courant ma cm <sup>2</sup>	Conc. de Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>							
	2,5N		5N		10N		15N	
	Initiale	Finale	Initiale	Finale	Initiale	Finale	Initiale	Finale
0.....	1,10	1,08	1,06	1,06	1,08	1,07	1,06	1,08
20.....	0,65	0,85	0,69	0,85	0,63	0,86	0,60	0,82
40.....	0,55	0,72	0,61	0,75	0,51	0,74	0,48	0,71
60.....	0,45	0,59	0,54	0,66	0,41	0,61	0,38	—
80.....	0,32	0,46	0,48	0,57	0,33	0,52	0,28	—
100.....	0	0,32	0,42	0,48	0,26	0,46	0,18	—
120.....	—	0,19	0,36	0,39	0,19	0,39	0,07	—
140.....	—	0,08	0,30	0,30	0,13	0,32	—	—
160.....	—	—	0,23	0,23	—	0,26	—	—
180.....	—	—	0,17	0,18	—	0,20	—	—

On a prélevé des échantillons de l'électrolyte à la fois au début et à la fin de la période de fonctionnement en régime permanent et ces échantillons ont été analysés pour les solutions de carbone de césium 5N et 10N. On n'a pas trouvé de bicarbonate dans aucun des échantillons et on n'a pas mis en évidence d'hydroxydes dans les échantillons initiaux. Dans le cas de la solution à 5N, la normalité du carbonate a diminué de 4,99 à 2,20 tandis que la normalité de l'hydroxyle a augmenté de 0 à 0,22. Dans le cas de la solution à 10N, la normalité de l'ion carbonate a diminué de 10 à 8,35 tandis que la normalité de l'ion hydroxyle a augmenté de 0 à 0,77. Ces résultats mettent à nouveau en évidence la capacité des électrolytes suivant l'invention à rejeter le gaz carbonique (dans ce cas, le gaz carbonique contenu dans l'air) de l'électrolyte.

*Exemple 9.* — On a construit une pile à combustible telle que celle décrite dans l'exemple 8

et dans laquelle l'électrolyte était constitué par une solution aqueuse à 5N pour le carbonate de césium et 5N pour le carbonate de rubidium. Cette pile a été mise en service à la température ambiante en utilisant de l'hydrogène comme combustible et de l'air comme oxydant. Les résultats de fonctionnement de cette pile sont indiqués dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Densité de courant ma cm <sup>2</sup>	Tension de pile	
	Initiale	Finale
0.....	1,06	1,06
20.....	0,46	0,79
40.....	0,25	0,55
60.....	0,09	0,22
80.....	—	0,07

*Exemple 10.* — Deux piles à combustibles ont été construites sur le même modèle que celle de l'exemple 4. Dans une pile, on a utilisé de l'oxygène comme oxydant et dans l'autre pile on a utilisé de l'air. En utilisant comme combustibles de l'am-

moniaque et des solutions aqueuses d'hydroxyde de césium présentant des points d'ébullition supérieurs de 10° à la température de fonctionnement des piles, on a fait fonctionner ces piles à 140° et 160°, les résultats étant indiqués dans le tableau X.

TABLEAU X

Densité de courant	O <sub>2</sub> -140 °C	Air-140 °C	O <sub>2</sub> -160 °C	Air-160 °C
ma/cm <sup>2</sup>				
0.....	0,75	0,75	0,79	0,80
100.....	0,64	0,60	0,66	0,68
200.....	0,61	0,55	0,63	0,64
400.....	0,56	0,45	0,62	0,62
600.....	0,51	0,33	0,60	0,57
800.....	0,40	0,07	0,57	0,51
1 000.....	—	—	0,54	0,41
1 600.....	—	—	0,37	—

Ces piles à combustibles ont fonctionné pendant plus de 160 heures.

Dans les exemples précédents, il est à noter que l'intensité du courant est exprimée sous la forme d'une intensité par unité de surface d'électrode, c'est-à-dire en milliampères par centimètre carré de surface d'électrode et non sous la forme de l'intensité totale passant dans la surface totale de la pile à combustible. En rapportant l'intensité à une surface unitaire, il est plus facile de comparer les performances de piles de capacités différentes.

Les procédés indiqués dans les exemples ci-dessus ne sont pas limités aux catalyseurs à base de platine mais il va de soi que d'autres catalyseurs métalliques, par exemple les métaux catalytiquement actifs précédemment décrits, dont des exemples spécifiques sont l'argent, le palladium, du carbone activé revêtu de tels métaux, etc., peuvent être également utilisés.

Il est important de rappeler que le rapport des volumes du catalyseur et du liant est plus important que le rapport des poids. Les rapports de poids appropriés du catalyseur et du liant peuvent par conséquent être estimés à partir des résultats indiqués dans les exemples précités en utilisant les rapports de densités pour calculer les poids des matériaux nécessaires pour maintenir les mêmes rapports de volumes que les rapports particuliers indiqués dans la description en ce qui concerne le platine et le polytétrafluoroéthylène.

La description qui précède a été donnée à titre d'exemple non-limitatif et d'autres variantes peuvent être envisagées sans sortir pour autant du cadre de l'invention. Par exemple, le profil de la pile peut être modifié et choisi de façon appropriée pour permettre l'installation de la pile dans un espace existant. Deux ou plusieurs de ces piles peuvent

être assemblées l'une avec l'autre de manière à obtenir des batteries.

Les piles à combustibles suivant l'invention peuvent être utilisées dans une application où une source de courant continu est nécessaire pour alimenter des moteurs, des appareils, des émetteurs de radio, des lampes, des appareils de chauffage, etc. L'énergie fournie par la pile peut également être utilisée pour alimenter un réfrigérateur thermoélectrique nécessitant une source de courant continu à faible tension. Bien que les piles suivant l'invention conviennent de façon idéale pour fonctionner suivant un cycle sans régénération, il va de soi qu'elles peuvent être également utilisées comme source d'énergie primaire fonctionnant suivant un cycle avec régénération.

## RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

Une pile à combustible, remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

1° Elle comprend une solution d'électrolyte aqueuse contenant des cations choisis dans le groupe comprenant les ions césium et les ions rubidium et des anions choisis dans le groupe comprenant des ions hydroxyne, carbonate et bicarbonate, la solution d'électrolyte étant placée entre et en contact électrique direct avec une paire d'électrodes électriquement conductrices et perméables aux gaz, un dispositif pour faire arriver un gaz combustible sur l'une des électrodes et un dispositif pour faire arriver un gaz oxydant sur l'autre électrode;

2° Les cations sont des ions rubidium tandis que

les anions sont constitués par un mélange d'ions carbonate et d'ions bicarbonate;

3° Les cations sont des ions rubidium et les anions sont constitués par un mélange d'ions carbonate et d'ions hydroxyde;

4° Les cations sont des ions césium et les anions sont un mélange d'ions carbonate et d'ions bicarbonate;

5° Les cations sont des ions césium et les anions sont constitués par un mélange d'ions carbonate et d'ions hydroxyde;

6° Les cations sont constitués par un mélange d'ions césium et d'ions rubidium tandis que les anions sont constitués par un mélange d'ions carbonate et d'ions bicarbonate;

7° Les cations sont constitués par un mélange d'ions césium et d'ions rubidium et les anions sont constitués par un mélange d'ions carbonate et d'ions hydroxyde;

8° Les électrodes sont constituées de métaux absorbant des gaz;

9° Les électrodes sont constituées par des compositions métalliques absorbant des gaz et dans lesquelles le métal est au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique;

10° Les électrodes sont constituées de compo-

sitions métalliques absorbant des gaz et dans lesquelles le métal est au moins l'un des métaux nobles du groupe VIII;

11° Les électrodes sont constituées de particules métalliques absorbant les gaz et liées ensemble par du polytétrafluoroéthylène de façon à constituer une masse cohérente;

12° Les électrodes sont constituées de particules métalliques absorbant les gaz liées ensemble par du polytétrafluoroéthylène et comportant une couche superficielle de polytétrafluoroéthylène du côté de l'électrode qui est en contact avec la face gazeuse;

13° Le combustible est constitué par un gaz carboné;

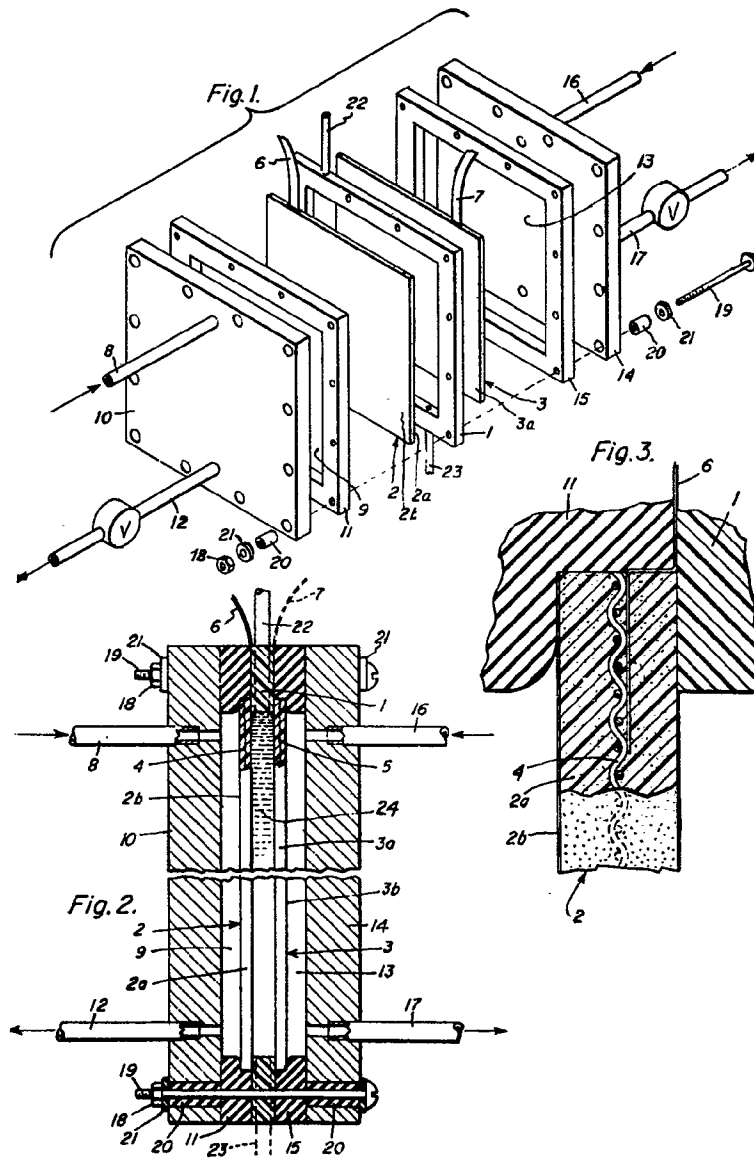
14° L'oxydant est constitué par un gaz se composant de gaz carbonique et d'oxygène;

15° Le combustible est un gaz carboné et l'oxygène est un gaz contenant du gaz carbonique et de l'oxygène;

16° Le combustible est de l'ammoniaque;

17° Le combustible se compose d'ammoniaque et l'oxydant se compose d'un gaz contenant du gaz carbonique et de l'oxygène.

COMPAGNIE FRANÇAISE THOMSON-HOUSTON,  
boulevard Haussmann, 173. Paris



MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P.V. n° 96.295

N° 1.512.263

SERVICE

Classification internationale :

C 10 k

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**Procédé pour éliminer l'oxyde de carbone des gaz.**

Entreprise dite : VEB FARBENFABRIK WOLFEN résidant en République Démocratique Allemande.

**Demandé le 23 février 1967, à 16<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.**

**Délivré par arrêté du 26 décembre 1967.**

*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 5 du 2 février 1968.)*

La présente invention concerne un procédé pour éliminer l'oxyde de carbone des gaz par adsorption sur des zéolites cristallines synthétiques. On peut également, selon le procédé conforme à l'invention, éliminer en même temps, de façon connue, des impuretés telles que l'anhydride carbonique, l'eau, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac, les mercaptans, les amines, les alcools, etc., à côté de l'oxyde de carbone.

Jusqu'ici, l'élimination de l'oxyde de carbone des gaz, à l'échelle industrielle, s'était effectuée par absorption au moyen de liquides ou par conversions catalytiques en substances plus faciles à séparer. La séparation de l'oxyde de carbone de l'hydrogène pour la préparation d'hydrogène de synthèse purissime (par exemple synthèse de l'ammoniac), d'hydrogène pour hydrogénation, d'hydrogène comme gaz vecteur pour des réactions de scission, de reformage et d'isomérisation ainsi que d'hydrogène liquide comme carburant pour fusées, revêt une importance tout à fait particulière. En outre, l'élimination de l'oxyde de carbone de l'air, par exemple pour l'assainissement de celui-ci, et de l'azote, de l'oxygène, des gaz rares, des hydrocarbures et des hydrocarbures chlorés, présente également de l'intérêt.

Lors de la séparation de l'oxyde de carbone du gaz à l'eau, il se produit tout d'abord à 500 °C une conversion catalytique en dioxyde de carbone jusqu'à une teneur résiduelle en CO de 1 %. On élimine totalement le dioxyde de carbone après refroidissement du gaz par un lavage sous pression avec de l'eau sous 25 atmosphères, un lavage avec une lessive de cuivre avec une solution d'ammoniaque concentrée. C'est ainsi que l'on réduit en même temps la teneur en CO à 0,01 %.

Dans le procédé de reformage à la vapeur, des fractions d'essence bouillant jusqu'à 200 °C sont oxydées avec de la vapeur d'eau et de l'air. Le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone résultant est purifié jusqu'à une teneur résiduelle en

CO de 0,01 %, par double conversion et par lavage avec de l'éthanolamine pour le dioxyde de carbone. Par une hydrogénation consécutive sur une masse de contact spéciale au nickel, on élimine pratiquement tout l'oxyde de carbone résiduel.

Même dans d'autres procédés de production de gaz de synthèse, on utilise, pour la production d'hydrogène, les procédés signalés à propos de l'élimination de l'oxyde de carbone : conversion et lavage du dioxyde de carbone sous 25 atmosphères, lavage à la lessive de cuivre ou lavage à l'éthanolamine sous 200 atmosphères, lavage avec une solution d'ammoniaque concentrée et hydrogénation sur contact de nickel.

Toutefois, ces procédés sont techniquement très coûteux. Suivant le degré de pureté désiré, il faut trois ou quatre phases opératoires. Si, à côté de l'oxyde de carbone, il y a lieu de retirer du gaz des impuretés telles que par exemple des composés du soufre, d'autres phases opératoires, telles que lavage alcalin, oxydation sur charbon activé et purifications catalytiques poussées, sont nécessaires.

Il a déjà été proposé dans le brevet des U.S.A. n° 3.150.942 de réaliser la séparation de l'eau, du dioxyde de carbone et de l'oxyde de carbone de l'hydrogène par adsorption au moyen de zéolites cristallines synthétiques des types 4A, 5A et 13X. Ces zéolites présentent toutefois, sous la forme proposée, c'est-à-dire chargées d'ions sodium ou calcium, une capacité d'adsorption vis-à-vis de l'oxyde de carbone relativement faible de sorte qu'elles doivent être soit utilisées en grosses quantités, soit régénérées à des intervalles de temps rapprochés, ce qui nuit à leur durée de vie. Le procédé est par conséquent peu économique.

Le but de l'invention est de parvenir, avec des quantités de zéolite nettement plus faible, à éliminer l'oxyde de carbone des gaz par adsorption sur des zéolites cristallines synthétiques.



On résoud ce problème conformément à l'invention en mettant en œuvre des zéolites cristallines synthétiques du type A, X ou Y qui contiennent des ions argent, cuivre, nickel, cobalt ou zinc ou, éventuellement, aussi des ions manganèse bivalents et qui, en plus, peuvent renfermer des ions alcalins et/ou alcalino-terreux et/ou éventuellement des ions hydrogène.

Par rapport à ceux mis en œuvre jusqu'ici, les zéolites utilisées selon l'invention présentent une capacité d'adsorption vis-à-vis de l'oxyde de carbone étonnamment élevée, ainsi que le montre le tableau (les valeurs concernant les cinq dernières zéolites mentionnées ont été tirées de la littérature).

*Adsorption de l'oxyde de carbone sur des zéolites à 0 °C*

Type de zéolite	Proportion du cation de métal lourd en % d'échange	Pression partielle du CO (Torr)	Quantité de CO adsorbée (g) pour 100 g de zéolite
Ag <sup>+</sup> -A	100	700	10,2
Ag <sup>+</sup> -NaCaA	100	50	6,1
Ag <sup>+</sup> -NaX	67	700	11,5
Ag <sup>+</sup> -NaY	67	50	7,2
Co <sup>++</sup> -NaKa	33	700	11,1
Co <sup>++</sup> -NaX	25	700	11,2
Co <sup>++</sup> -NaHY	10	700	9,5
Ni <sup>++</sup> -NaA	10	50	3,0
Ni <sup>++</sup> -NaMgA	22	700	8,3
Ni <sup>++</sup> -NaKX	35	700	8,7
Mn <sup>++</sup> -NaA	35	50	2,8
Zn <sup>++</sup> -NaX	25	700	8,3
Cu <sup>++</sup> -NaCaA	25	50	2,7
Cu <sup>++</sup> -NaY	41	700	8,3
Na <sup>+</sup> -X	41	50	2,6
Ca <sup>++</sup> -X	12	700	8,2
Na <sup>+</sup> -A	23	700	8,1
Ca <sup>++</sup> -A	35	700	8,0
Mg <sup>++</sup> -A	28	700	8,1
	55	700	8,4
	—	750	5,1
	—	50	0,8
	—	750	5,8
	—	700	5,5
	—	50	0,9
	—	700	7,0
	—	700	3,7

La préparation des zéolites mises en œuvre suivant l'invention s'effectue de façon connue. On synthétise tout d'abord la forme alcaline de la zéolite en question. Ces synthèses sont divulguées dans les brevets suivants :

Zéolite A, forme sodium(NaA), brevet U.S.A. n° 2.882.243;

Forme mixte sodium-potassium(NaKA), DWP 46.251;

Zéolite X, forme sodium(NaX), brevet U.S.A. n° 2.882.244;

Forme mixte sodium-potassium(NaKX), DWP 43.221;

Zéolite Y, forme sodium(NaY), brevet U.S.A. n° 3.130.007.

Par échange d'ions, les zéolites alcalines résultantes sont ensuite converties de manière connue en la forme ionique désirée. C'est ainsi qu'au cours de phases opératoires successives on introduit dans la zéolite soit des ions alcalino-terreux et de métaux lourds, soit seulement ces derniers. Dans le cas des zéolites du type X, on pourra encore introduire des ions hydrogène supplémentaires par traitement avec des acides dilués. Après l'échange d'ions, on active les zéolites par chauffage à environ 500-600 °C.

Le degré d'échange, c'est-à-dire la teneur des zéolites en ions de métaux lourds appropriés, conformes à l'invention, peut se situer entre 1 et 100 %. Le degré d'échange n'est pas déterminant pour la capacité d'adsorption de CO. Les ions de métaux lourds conviennent pour tous les trois types de zéolite en question, ceux d'argent, de cuivre, de cobalt, de nickel, et de zinc, alors qu'avec les zéolites du type A la capacité d'adsorption de CO augmente grâce à la présence d'ions manganèse divalents. Les zéolites du type Y fortement résistantes aux acides peuvent également, à côté des ions métalliques, contenir des ions hydrogène.

L'adsorption de l'oxyde de carbone peut s'effectuer à des températures comprises entre — 205 °C et environ + 200 °C et sous n'importe quelle pression. Si, dans le gaz à traiter, se trouvent encore d'autres impuretés, par exemple de l'eau, du dioxyde de carbone, de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque, des amines, des mercaptans et des alcools, celles-ci seront également éliminées moyennant quoi on devra mettre en œuvre plus de zéolite par volume de gaz.

A l'aide du procédé conforme à l'invention, on pourra débarrasser de l'oxyde de carbone ceux des gaz qui, dans les conditions opératoires choisies, sont moins fortement adsorbés par les zéolites que celui-là. Ce sont en particulier l'air, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, les gaz rares et les hydrocarbures saturés inférieurs en utilisant des zéolites du type A, également tous les hydrocarbures ramifiés ou substitués par des restes relativement volumineux, par exemple un halogène.

La régénération des zéolites peut s'effectuer de manière connue, par augmentation de la température et lavage, traitement sous vide ou déplacement.

L'avantage du procédé conforme à l'invention réside dans une consommation en zéolite nettement moindre que celle du procédé analogue connu, cela autorise soit une diminution de la taille des adsorbants, soit une augmentation de la durée de fonctionnement entre deux régénérateurs et per-

met ainsi de prolonger sensiblement la durée de vie d'une charge d'adsorbeur.

Les exemples sont destinés à illustrer l'invention et non à la limiter.

*Exemple 1.* — Dans un adsorbeur de 3 000 cm<sup>3</sup>, se trouvaient 2 000 g de zéolite CoNaA activée qui était chargée à 8 % d'ions Co<sup>++</sup>. La granulométrie était de 0,5-1 mm. Elle a été obtenue par broyage et par tamisage de produits moulés. L'adsorbeur était parcouru, à une température de 0 °C à raison de 150 litres/heure, d'un courant d'hydrogène séché avec une teneur en CO de 1 % en volume. Le courant d'hydrogène, après avoir quitté l'adsorbeur, était totalement débarrassé de CO en l'espace de 5 heures. Régénération comme dans l'exemple 2.

*Exemple 2.* — Dans un adsorbeur de 1 000 cm<sup>3</sup>, se trouvaient 700 g de zéolite AgNaA activée qui était chargée à 30 % d'ions Ag<sup>+</sup>. La granulométrie était de 0,5 à 1,0 mm. Elle a été obtenue comme dans l'exemple 1. L'adsorbeur était parcouru, à une température de 0 °C, d'un courant d'air sec de 40 litres/heure avec une teneur en CO de 4 % en volume. Le courant gazeux, après avoir quitté l'adsorbeur, était débarrassé du CO au bout de 6,5 heures.

L'adsorbeur a été ensuite chauffé indirectement à 250 °C en l'espace de 2 heures, avec un balayage à contre-courant à raison de 8 litres de N<sub>2</sub> sec/heure, maintenu à cette température pendant 1 heure et ensuite refroidi. Après cette régénération, l'adsorbeur était de nouveau prêt à l'utilisation.

*Exemple 3.* — On a opéré comme dans l'exemple 1, avec cette différence que l'adsorbeur contenait 2 000 g de zéolite NiNaX chargée à 25 % d'ions Ni<sup>++</sup>. Le courant d'H<sub>2</sub>, après avoir quitté l'adsorbeur, était exempt de CO au bout de 4,2 heures.

Pour la régénération, l'adsorbeur a été placé sous un vide de 10<sup>-2</sup> torr et chauffé indirectement à 150 °C en 2 heures. L'aspiration de gaz s'est faite à contre-courant. On a refroidi et rempli d'H<sub>2</sub>.

*Exemple 4.* — On a opéré comme dans l'exemple 2 avec cette différence que l'adsorbeur contenait 700 g de zéolite CoNaY activée, chargée à 30 % d'ions CO<sup>++</sup>. Le courant d'air avait une teneur en CO de 1 % en volume et une teneur en K<sub>2</sub>O correspondant à un point de rosée de 0 °C.

Le courant d'air, après avoir quitté l'adsorbeur, était débarrassé du CO et de l'H<sub>2</sub>O au bout de 2,5 heures. La régénération s'est effectuée comme dans l'exemple 2.

*Exemple 5.* — On a opéré comme dans l'exemple 1. Le courant d'H<sub>2</sub> possédait toutefois une teneur en CO<sub>2</sub> de 2 % en volume. Le courant gazeux, après avoir quitté l'adsorbeur, était, en l'espace de 3,4 heures, débarrassé du CO et du CO<sub>2</sub>. Régénération comme dans l'exemple 2.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet un procédé pour éliminer l'oxyde de carbone des gaz par adsorption sur des zéolites cristallines synthétiques, consistant fondamentalement à mettre en œuvre des zéolites cristallines synthétiques du type A, X ou Y qui contiennent des ions argent, cuivre, nickel, cobalt ou zinc ou, éventuellement, aussi des ions manganèse bivalents et qui, en plus, peuvent renfermer des ions alcalins et/ou alcalino-terreux et/ou éventuellement des ions hydrogène.

Entreprise dite : VEB FARBENFABRIK WOLFEN

Par procuration :

HARLÉ et LÉCHOPIEZ